

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

868734
JC973 U.S. PTO
10/086243
03/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 3月 5日

出願番号
Application Number:

特願2001-060960

[ST.10/C]:

[JP2001-060960]

出願人
Applicant(s):

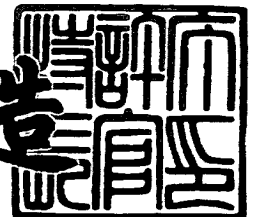
リンテック株式会社

#2
D.B.
5-28-02

2002年 2月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3003047

【書類名】 特許願

【整理番号】 11100007

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D341/00

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社内

 【氏名】 宮崎 渉

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社内

 【氏名】 丸岡 重信

【特許出願人】

 【識別番号】 000102980

 【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095599

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 折口 信五

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 065951

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハードコートフィルム

【特許請求の範囲】

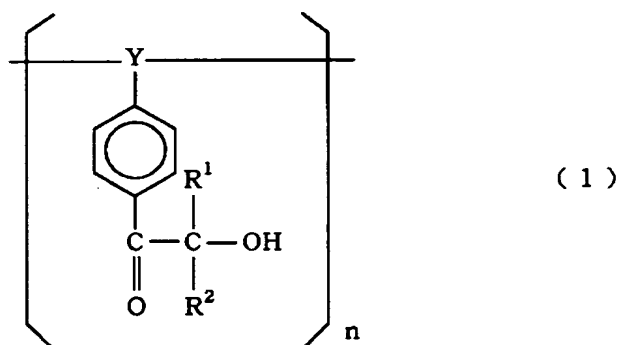
【請求項 1】

基材の表面に光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布し、光照射して硬化させたハードコート層を有することを特徴とするハードコートフィルム。

【請求項 2】

オリゴマー型光重合開始剤が一般式 (1)

【化 1】



(式中、Yが直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、R¹、R²が直鎖状または分岐状のアルキル基であり、nは2～50の整数である。)で表わされるオリゴマー型光重合開始剤である請求項1記載のハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、液晶表示装置、CRT表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置などや、タッチパネルなどの表示装置部品などの保護フィルムとして使用でき、また、機能性フィルムとして使用できるハードコートフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、各種ディスプレイ等を保護するために、プラスチックフィルムで覆うことが行われていた。その保護用プラスチックフィルムとしては、活性エネルギー線硬化性樹脂をコーティングしたハードコート層を有するプラスチックフィルムが用いられていた。

この保護用プラスチックフィルムは、各種ディスプレイ等に貼着する際に加熱処理を施す場合があり、また、貼着後に加熱処理を施す場合がある。

しかし、加熱処理されたプラスチックフィルムは、ハードコート層と基材フィルムとの密着性が悪くなるという問題や、加熱処理時に重合開始剤の分解や気化等重合開始剤に由来するガスが多く発生するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ハードコート層と基材間の加熱処理後の密着性に優れ、加熱処理時に発生するガスを抑制できるハードコートフィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

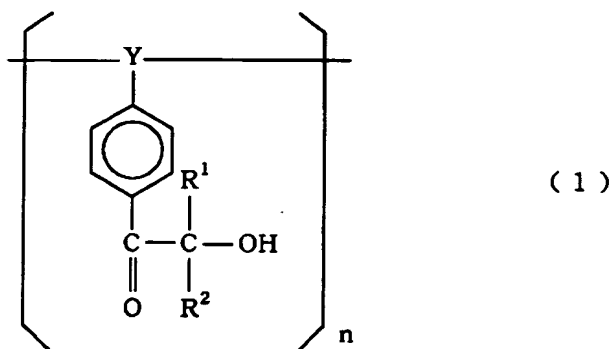
かかる実状において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、基材の表面に光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤を含有する硬化性物質を塗布して光照射して硬化させたハードコート層を設けることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、基材の表面に光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布し、光照射して硬化させたハードコート層を有することを特徴とするハードコートフィルムを提供するものである。

【0005】

また、本発明は、上記ハードコートフィルムにおいて、オリゴマー型光重合開始剤が一般式（1）

【化 2】



(式中、Yが直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、 R^1 、 R^2 が直鎖状または分岐状のアルキル基であり、 n は2～50の整数である。)で表わされるオリゴマー型光重合開始剤である請求項1記載のハードコートフィルムを提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のハードコートフィルムの基材としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂などのフィルムや、これらのフィルムに填料などの充填剤を配合したフィルムや合成紙などが挙げられる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が好ましく挙げられる。

基材の厚みは、10～350 μm が好ましく、25～300 μm がより好ましく、50～250 μm が特に好ましい。

【0007】

基材の表面は、易接着処理を施してもよい。易接着処理としては、特に制限ないが、例えば、コロナ放電処理や、基材の樹脂と同一成分の低分子量の樹脂ポリマー層を設けること等が挙げられる。例えば、基材がポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂）であるときは、低分子量の樹脂ポリマーと

しては、低分子量のポリエステル（例えば、エチレンテレフタレートオリゴマー）が挙げられる。

本発明においては、基材の表面にハードコート層を有する。ハードコート層は、基材の片面にのみ設けられてよいし、両面に設けられてもよい。

ハードコート層は、光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布して光照射して硬化させて形成できる。

ハードコート層の厚みは、特に制限ないが、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0008】

光硬化性物質は、光を照射されることにより、硬化されるものであり、不飽和モノマー、オリゴマー、樹脂又はそれらを含む組成物などが挙げられる。その具体例としては、アクリレート、ウレタンアクリレートやポリエステルアクリレート等の2官能基以上を有する多官能の放射線硬化型のアクリル系化合物が挙げられ、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセリルトリ（メタ）アクリレート、トリアリル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート等が好ましい。

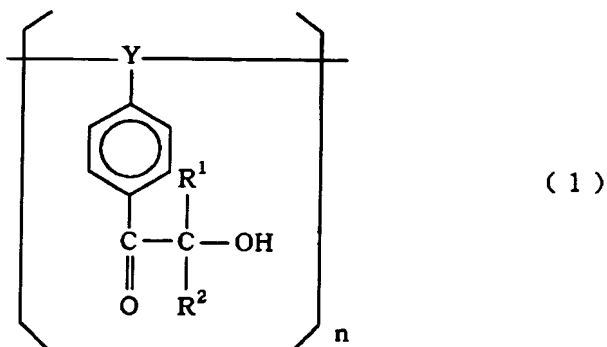
光硬化性物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0009】

オリゴマー型光重合開始剤は、光重合開始性能を有する繰り返し単位を2以上有する光重合開始剤であり、該繰り返し単位を2～50有する光重合開始剤が好ましい。その具体例としては、例えば、一般式（1）

【0010】

【化 3】



(式中、Yは直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^1 、 R^2 は直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、相互に結合して環を形成してもよい。nは2～50の整数である。)で表わされるオリゴマー型光重合開始剤が挙げられる。Yの直鎖状又は分岐状のアルキレン基の炭素数は、特に制限ないが、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。 R^1 及び R^2 の直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数は、特に制限ないが、1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。nは2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～6が特に好ましい。また、オリゴマー型光重合開始剤の繰り返す単位の連鎖部の末端は、置換基が結合されている。置換基としては、オリゴマー重合開始剤に由来する基であってもよいし、オリゴマー重合停止剤に由来する基であってもよいが、通常は水素原子、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル、シクロヘプチル基、シクロオクチル基およびこれ等のアルキル基置換体などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、およびそのアルキル基置換体等が挙げられる。

【0011】

オリゴマー型光重合開始剤の具体例としては、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、ポリ[2-ヒ

ドロキシ-2-メチル-1-[4-ビニル-フェニル]プロパノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-エチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-エチル-1-[4-ビニル-フェニル]プロパノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]ブタノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-ビニル-フェニル]ブタノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-エチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]ブタノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-エチル-1-[4-ビニル-フェニル]ブタノン]等が挙げられる。

オリゴマー型光重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤の配合割合は、通常光硬化性物質100質量部に対しオリゴマー型光重合開始剤が0.01~20質量部が好ましく、0.1~10質量部が特に好ましい。

本発明において、オリゴマー型光重合開始剤を用いれば重合開始剤に由来するガスの発生がほとんど防止できる。

【0012】

また、硬化性組成物には、シリカ（コロイド状シリカを含む）、シリコーンパウダー、マイカ、ガラスビーズ、アクリル系微粉末、中空粒子等のフィラーを含ませて防眩性を持たせるようにしてもよい。この場合、フィラーは光硬化性組成物100質量部に対して、0.5~50質量部が好ましい。0.5質量部未満であると防眩性が低下するし、50質量部を超えると被膜強度が低下する。

また、硬化性組成物には、抗菌剤を含ませてもよい。抗菌剤としては、リン酸ジルコニウムを担持体とした銀系無機抗菌剤、ゼオライトを担持体とした銀系無機抗菌剤、リン酸カルシウムを担持体とした銀系無機抗菌剤、シリカゲルを担持体とした銀系無機抗菌剤等の銀系無機抗菌剤、アミノ酸化合物を配合してなる有機系抗菌剤等のアミノ酸系有機抗菌剤、窒素含有硫黄系化合物を配合してなる有機系抗菌剤等、各種抗菌剤が使用することができる。抗菌剤の配合量は、使用する抗菌剤の種類や必要とされる抗菌性、その保持時間等に合わせて硬化性組成物中に適量配合させればよい。

また、硬化性組成物には、光安定剤、紫外線吸収剤、触媒、着色剤、帯電防止剤、滑剤、レベリング剤、消泡剤、重合促進剤、酸化防止剤、難燃剤、赤外線吸収剤、界面活性剤、表面改質剤等の添加成分を含ませることは任意である。

【0013】

また、硬化性組成物には、塗布し易くするために希釈剤を含有させてもよい。希釈剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン等のケトン等が挙げられる。希釈剤の配合量は、要求される粘度になるように適宜選定すればよい。

本発明においては、上記硬化性組成物は、基材の表面に塗布され、光を照射されて、硬化されハードコート層を形成する。

照射される光は、可視光線、紫外線、電子線等の電磁波が挙げられ、通常は紫外線が用いられる。紫外線は、通常は紫外線ランプから輻射される紫外線が用いられる。この紫外線ランプとしては、通常波長300～400nmの領域にスペクトル分布を有するものが用いられる。

【0014】

本発明のハードコートフィルムは、液晶表示装置、CRT表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置などや、タッチパネルなどの表示装置部品などの保護フィルムとして使用でき、また、機能性フィルムとして使用できる。

本発明のハードコートフィルムを被着物に取り付けるために、ハードコートフィルムのハードコート層を有する基材の面の反対の面に粘着剤層を設けてもよい。

粘着剤層に使用される粘着剤としては、種々の粘着剤を使用することができる。例えば、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリエステル系粘着剤などが挙げられる。

上記粘着剤には、必要に応じて粘着付与剤、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、架橋剤等を配合することができる。粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂

脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。充填剤としては、亜鉛華、酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。軟化剤としては、プロセスオイル、液状ゴム、可塑剤等が挙げられる。酸化防止剤としては、アニリド系、フェノール系、ホスファイト系、チオエステル系等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等が挙げられ、架橋剤としては、エポキシ系、イソシアナート系、金属キレート系等が挙げられる。

前記粘着剤の厚みは通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度とする。また、粘着剤層面を保護するために、剥離シートを積層しておくことが好ましい。さらに、本発明のハードコートフィルムは、基材に印刷を施し、ハードコート層または粘着剤層を設けること、或いは、粘着剤層の上に必要であれば印刷を施すこともできる。

【0015】

【実施例】

次に、本発明を製造例、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例示によってなんら制約されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られたハードコートフィルムの密着性評価法、加熱処理時のガスの発生測定法及び鉛筆硬度測定法を、以下に示す。

（密着性評価法）

ハードコートフィルムのハードコート層の表面にカッターにより $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ のクロスハッチを 100 個入れ、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン社製）を貼り付けた後、該セロハン粘着テープを剥がしたときにハードコート層がフィルム基材に残った目の数を計測することで密着性を評価した。なお、密着性の評価は、得られたハードコートフィルムを室温に 1 日放置したもの（初期密着性）と、得られたハードコートフィルムを 150°C で 1 時間加熱し、その後 1 日室温に放置したもの（加熱後の密着性）について、行った。

（加熱処理時のガスの発生測定法）

ハードコートフィルムを 5.0cm^2 採取し、 100°C で 10 分間加熱し、発生したガスをパージアンドトラップーヘッドスペースサンプラー（日本分析工業

製 JHS-100A) を用い、パージアンドトラップ法でトラップし、トラップしたガスをガスクロマトグラフ質量分析計 (PERKIN ELMER 製、Turbo Mass) を用い、ガスの発生の有無を測定した。

(鉛筆硬度の測定法)

ハードコートフィルムのハードコート層の表面の鉛筆硬度を、JIS K5400 に準拠して、手かき法により測定した。

【0016】

(実施例 1)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA) 100 質量部にポリ [2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン] (ランベルティ社製、ESACURE KIP150、繰り返し単位 (n) が $n=2\sim5$ の混合物、繰り返し単位の連鎖部の末端に結合されている基: 両末端ともメチル基) 5 質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂固形分が 50 質量% になるように添加混合して硬化性組成物を調製した。

次に、両面を低分子量のポリエステル樹脂で易接着処理した厚さ $188\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にワイヤーバーにて前記硬化性組成物を塗布し、トルエンを蒸発させて厚さ $5\mu\text{m}$ の硬化性組成物層を形成した。その後、硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ ($120\text{W}/\text{cm}$) の紫外線を積算光量約 $250\text{mJ}/\text{m}^2$ の条件で照射し、硬化処理することによって、ハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、加熱処理時のガスの発生及びハードコート層の鉛筆硬度を表 1 に示した。

【0017】

(実施例 2)

ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬株式会社製、KAYARAD TMP TA) 100 質量部に、平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の合成シリカ (富士シリシア化学株式会社製、SYLYSIA350) 5 質量部およびポリ [2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]

(ランベルティ社製、ESACURE KIP150) 5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂固形分が50質量%になるように添加混合して硬化性組成物を調製した。

次に、両面を低分子量のポリエステル樹脂で易接着処理した厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にワイヤーバーにて前記硬化性組成物を塗布し、トルエンを蒸発させて厚さ3 μ mの硬化性組成物層を形成した。その後、硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ(120W/cm)の紫外線を積算光量約250mJ/m²の条件で照射し、硬化処理することによって、ハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、加熱処理時のガスの発生及びハードコート層の鉛筆硬度を表1に示した。

【0018】

(比較例1)

光重合開始剤として、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]の代わりに1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製、イルガキュア184)を用いた以外は、実施例1と同様な方法でハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、加熱処理時のガスの発生及びハードコート層の鉛筆硬度を表1に示した。なお、加熱処理時に発生したガスは光開始剤に由来すると考えられるものであった。

【0019】

(比較例2)

光重合開始剤として、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]の代わりに1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製、イルガキュア184)を用いた以外は、実施例2と同様な方法でハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、加熱処理時のガスの発生及びハードコート層の鉛筆硬度を表1に示した。なお、加熱処理時に発生したガスは光開始剤に由来すると考えられるものであった。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

	初期密着性	1 5 0℃ 1 時間 加熱後の密着性	加熱処理時の ガスの発生	鉛筆硬度
実施例 1	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0	なし	2 H
実施例 2	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0	なし	2 H
比較例 1	1 0 0 / 1 0 0	3 0 / 1 0 0	あり	2 H
比較例 2	1 0 0 / 1 0 0	7 0 / 1 0 0	あり	2 H

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

本発明のハードコートフィルムは、加熱処理後のハードコート層と基材との密着性に優れ、加熱処理時のガスの発生を抑えることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハードコート層と基材間の加熱処理後の密着性に優れ、加熱処理時に発生するガスを抑制できるハードコートフィルムを提供する。

【解決手段】 基材の表面に光硬化性物質とオリゴマー型光重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布し、光照射して硬化させたハードコート層を形成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 6 0 9 6 0
受付番号	5 0 1 0 0 3 0 9 2 0 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 3 年 3 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 3 年 3 月 5 日
-------	------------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000102980]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区本町23番23号
氏 名	リンテック株式会社